

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 SEP 2000

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

Ep 00/07003

**Aktenzeichen:** 199 34 599.6 4

**Anmeldetag:** 23. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Glyphosate oder  
eines Salzes davon

**IPC:** C 07 F 9/22

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. August 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayer

BASF Aktiengesellschaft

23. Juli 1999  
NAE19990514 IB/Ri/mh

5

## Verfahren zur Herstellung von Glyphosate oder eines Salzes davon

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate) oder eines Salzes davon durch Inkontaktbringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure (PMIDE) mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, der Silicate enthält.

20

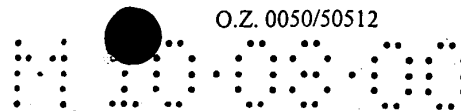
Verfahren zur Herstellung von Glyphosate sowie dessen Salzen sind an sich bekannt. Dabei wird stets PMIDE oder ein Salz davon mittels eines Oxidationsmittels, wie z.B. ein Hydroperoxid oder ein Sauerstoff enthaltendes Gas in An- oder Abwesenheit eines Katalysators zu Glyphosate oder einem Salz davon umgesetzt. So beschreibt die US 3 954 848 die oben beschriebene Umsetzung in Abwesenheit eines Katalysators unter Verwendung von darin definierten Oxidationsmitteln bei Temperaturen von ungefähr 70 bis 100 °C.

25

Die Umsetzung in Gegenwart von freiem Sauerstoff enthaltenden Gasen unter Verwendung von Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Osmium als metallischem Katalysator wird in der US 3 950 402 beschrieben.

30

Die US 3 969 398 beschreibt eine eben solche Umsetzung in Gegenwart von Aktivkohle. Die US 4 582 650 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin durch oxidative Spaltung von N-Phosphonomethyliminodiessigsäure unter gleichzeitiger Oxidation des als Nebenprodukt anfallenden Formaldehyds in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das neben



Aktivkohle ein mikroporöses säurebeständiges Aluminosilikat mit einem Si zu Al-Verhältnis von mindestens 2 als Träger mit einem Edelmetall als Aktivkomponente umfaßt. Ausweislich dieser Schrift wird das Verfahren so durchgeführt bzw. der Katalysator so präpariert, daß sich das Edelmetall in den

- 5 Poren des Trägermaterials befindet und somit durch N-Phosphonomethylamine nicht vergiftet werden kann.

Die Herstellung von Salzen des Glyphosats in Gegenwart von Platin auf aktiviertem Kohlenstoff unter Verwendung eines Sauerstoff enthaltenden Gases  
10 wird in der US 4 147 719 beschrieben.

Die ungarische Patentanmeldung HU 187 347 beschreibt eine derartige Umsetzung unter Verwendung von Peroxiden in Gegenwart einer katalytischen Menge von Silber, Eisen, Zinn, Blei, Mangan oder Molybdän.

15

Eine derartige Umsetzung in wäßriger Suspension wird in der EP-A 0 019 445 beschrieben. Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von molekularem Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der ausgewählt wird aus Salzen und Salzkomplexen von Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Brom,  
20 Ruthenium, Aluminium, Molybdän, Palladium und Cer bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 25 bis 150 °C bei atmosphären- oder subatmosphärischem Druck wird in der EP-B 0 314 662 und den entsprechenden Parallelpatenten beschrieben.

- 25 Ein Verfahren zur selektiven Herstellung von sekundären Aminen ausgehend von ~~tertiären Aminen bzw. von primären Aminen ausgehend von sekundären Aminen~~ mittels Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigem Gas in Anwesenheit eines Aktivkohlekatalysators, dessen Oberfläche frei von Oxiden ist, wird in der EP-B 0 162 035 und deren Parallelpatenten beschrieben. Die EP-A. 0 464 017 sowie deren  
30 Parallelpatente betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE mittels eines Peroxids in Gegenwart einer katalytischen

Menge von Eisen, Zink, Aluminium, Palladium oder Kupfer oder wasserlöslichen V-,Fe- oder Cu-Verbindungen.

~~Die Verwendung von wasserlöslichen Wolfram-Verbindungen oder eines~~

- 5 Gemischs aus einer wasserlöslichen Wolfram- und einer wasserlöslichen Molybdän-Verbindung innerhalb eines Verfahrens der hier in Rede stehenden Art wird in der EP-A 0 464 018 beschrieben.

- 10 Ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch Oxidation von PMIDE unter Druck mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gas in Gegenwart eines Katalysators aus Edelmetall, welches auf Aktivkohle als Träger vorliegt, beschreibt die EP-B 0 472 693, wobei dort die Konzentration des Edelmetalls im Reaktionsmedium auf weniger als 1 ppm vermindert wird.

- 15 Ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff angereicherter Luft bei Drücken von 100 bis 1000 bar beschreibt die WO 96/19485.

- 20 Die Umsetzung von PMIDE zu Glyphosate in Gegenwart von  $H_2O_2$  und aktiviertem Kohlenstoff wird in WO 96/27602 sowie in der WO 96/38455 beschrieben.

- 25 In Anbetracht des Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde; ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Glyphosate durch oxidative Behandlung von PMIDE bereitzustellen, das die Zielverbindung  
~~Glyphosate in hoher Ausbeute liefern sollte.~~

- 30 Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch Inkontaktbringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

Wie oben ausgeführt, wird im Rahmen des vorliegenden Verfahrens PMIDE, das nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden kann, zu Glyphosate umgesetzt. Darüber hinaus können Salze des PMIDE zu den

5 entsprechenden Glyphosatesalzen umgesetzt werden. Geeignete salzbildende Kationen schließen Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Trimethylsulfonium, Guanidinium, Harnstoff, Ammonium und organische Ammoniumsalze, wie z.B. Isopropylammoniumsalz ein. Letztere können z.B. ausgehend von organischen Aminen, wie z.B. Alkylaminen, Alkylenaminen und Alkanolaminen mit nicht  
10 mehr als zwei Amingruppen erhalten werden. Geeignete, Glyphosatesalze sind beispielsweise in der US 4 147 719 sowie der WO 96/38455, deren diesbezügliche Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird, beschrieben. Diese Glyphosatesalze werden ausgehend von den entsprechenden PMIDE-Salzen wie nachfolgend beschrieben erhalten, wobei die  
15 als Ausgangsmaterialien verwendeten PMIDE-Salze ebenfalls nach allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z.B. der Umsetzung von PMIDE mit z.B. NaOH erhalten werden können. Erfindungsgemäß können dabei die Mono- als auch die Disalze des PMIDE als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, die dann wiederum zu den entsprechenden Mono- bzw. Diglyphosatesalzen  
20 umgesetzt werden.

Als Oxidationsmittel kann im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell jedes sauerstoffhaltige Oxidationsmittel eingesetzt werden. Insbesondere zu nennen sind organische Peroxide, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Sauerstoff liefernde  
25 Verbindungen und Stickoxide, wie z.B.  $N_2O$ . Organische Peroxide schließen beispielsweise ~~tert.-Butylhydroperoxid, Cumoylhydroperoxid, Peressigsäure,~~ Perbenzoesäure, Peroxidtrifluoressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, Benzoylperoxid, Benzolpersulfonsäure ein. Neben reinem Sauerstoff können auch alle Sauerstoff enthaltenden Gase, wie z.B. Luft oder Gemische aus Sauerstoff und  
30 verdünnenden inerten Gasen, wie z.B. Helium, Argon oder Stickstoff eingesetzt werden. Als Sauerstoff liefernde Verbindungen sind folgende bevorzugt:  $H_2O_2$ , in-situ aus  $O_2$  und  $H_2$  hergestelltes  $H_2O_2$ . Insbesondere wird eine wäßrige  $H_2O_2$ -

Lösung eingesetzt, weiter bevorzugt hat diese einen Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 5 bis 60 Gew.-%.

---

Der erfindungsgemäße Heterogenkatalysator enthält mindestens ein Silicat, wobei

5 auch hier alle denkbaren Silicate eingesetzt werden können. Insbesondere werden als Silicate Schichtsilicate, natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Tonminerale, Zeolithe, Clathrasile oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

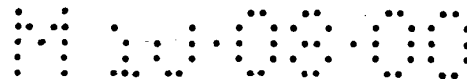
10 Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern, die über die gemeinsamen Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier,  
15 D. H. Olson, Ch. Baerlocher „Atlas of Zeolite Structure Types“, 4. Auflage, Elsevier, London, 1996.

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III) in das Si(IV)-Silicatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige  
20 Kationen, insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellverfahren um Kationen des Natriums, Kaliums, Lithiums oder Cäsiums handeln. Ersetzt man diese Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so enthält man die entsprechend aziden Festkörper mit Zeolithstruktur, die sogenannte H-Form.

25

---

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder  
30 EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den im erfindungsgemäßen Verfahren



verwendeten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder

~~Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan~~

5 und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich  
10 über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können.

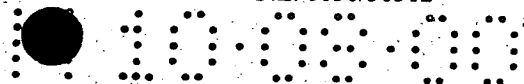
Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe, eingesetzt.

15

Dabei sind im einzelnen Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe des Strukturtyps MWW, MTN, RTH, FAU, LTA, BEA, MOR, TON, MTW, FER, MFI, MEL, CHA, ERI, RHO, GIS, BOG, NON, EMT, HEU, KFI, TAU, DDR, MTT, RUT, LTL, MAZ, GME, NES, OFF, SGT, EUO, MFS, MCM-22, MFI/MEL-Mischstruktur  
20 sowie ITQ-4 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur, MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt anzusehen sind. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten Literaturstelle von W. M. Meier et al. beschrieben

25

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“ und „ZMS-12“, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, titanhaltige Zeolithe des Typs



„UTD-1“, „CIT-5“ und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu Zeolith-beta-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US  
5 3 329 481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des  
ursprünglich im Silicatgitter vorhandenem Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt.  
Weitere Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur MFI-Typ  
sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4 410 501, EP-A 0  
311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben,  
10 deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden  
Anmeldung einbezogen wird. Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut  
einsetzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene  
Struktur aufweisen, sind beispielsweise in der EP-A 0 405 978 beschrieben.  
Außer Silicium und Titan können derartige Zeolithe auch zusätzliche Elemente  
15 wie Aluminium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266  
825), Bor (US 4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363)  
enthalten. Bezüglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der  
vorstehend beschriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der  
vorliegenden Anmeldung einbezogen.

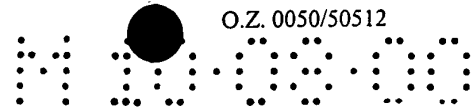
20 Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendbare  
Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5,430,000 und WO 94/29408 beschrieben,  
deren Inhalt diesbezüglich unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung  
einbezogen wird.

25

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12,  
Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits zu nennen.

Ferner lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Zeolith-Katalysatoren  
30 verwenden:





Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

---

5

Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung

10 detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium,

15 Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme

20 aufgenommen wird.

Bzgl. der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

---

25

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die

Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

5 Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß verwendet werden:

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 10 (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

15 Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, die hiermit durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

20 Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (I) umfaßt:

- 25 (I) Inkontaktbringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist, eingesetzt werden.

30 Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, zu entnehmen.



Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein kristallines Silicat, umfassen, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens ein Metallsäureester oder eine

5 Hydrolysate davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54 924.1 beschrieben sind, wobei der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung ebenfalls durch Bezugnahme in die vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

10 Ferner können erfindungsgemäß Formkörper, umfassend mindestens ein Silicat und mindestens ein Metalloxid, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

15 (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind.

20 Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur, herstellbar durch ein Verfahren, das die Schritte (i) und (ii) umfaßt:

25 (i) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;

30 (ii) Kristallisation der Mischung aus (i) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur  $[4^45^46^2]$  und  $[4^45^66^58^1]$  geeignet sind, verwendet werden.

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

5 Darüber hinaus lassen sich erfindungsgemäß die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (i) bis (iii) aufweisen:

- 10 (i) Eine Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- (ii) eine Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von mindestens  $0,2 \text{ ml/g}$ ;
- 15 (iii) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens  $3 \text{ nm}$ .

Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten Anmeldung entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich durch  
20 Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Schichtsilicate sind Silicate mit einem zweidimensional verknüpften Silicatnetzwerk und werden beispielsweise in R. M. Barrer „Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves“, Academic Press 1978, S. 407 ff, insbesondere S. 413, 421 und 430 beschrieben. Dabei sind insbesondere  
25 ~~Attapulgit und Sepiolit, Pyrophyllit, Talk, Muscovit, Paragonit, Phlogopit, Biotit,~~  
Lepidolit, Zinnwaldit, Margarit, Chloritoid, Seyberit, Vermiculite, Smectite, wie z.B. Montmorillonit, Saponit, Nontronit, Beidellit, Sauconit, Hectorit, Fluorhectorit, Seladonit, Glauconit, dioctahedraler Illit, trioctahedraler Illit,  
30 Beidellit I, Beidellit II zu nennen.

Bei Clathrasilen handelt es sich wiederum um dreidimensional verknüpfte Silicatstrukturen, deren Netzwerk in der Regel jedoch so eng ist, daß keine Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser oberhalb 0,4 nm aufgenommen werden können, wie z.B. in B. Marler, H. Gies „Zeolites“, 15. Aufl., S. 5/7 (1995)

---

5 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die vorstehend beschriebenen Silicat enthaltenden Katalysatoren nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert und vorzugsweise  
10 wieder bei der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt. Für die Regenerierung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators können prinzipiell alle, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Regenerierung von Silicat umfassenden Katalysatoren, insbesondere Zeolith-Katalysatoren, verwendet werden. Dabei wird im allgemeinen der gebrauchte Katalysator bei Temperaturen  
15 im Bereich von 20 bis 700 °C in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoff liefernden Substanzen so behandelt, daß die Aktivität des regenerierten Katalysators höher ist als die des gebrauchten Katalysators.

Im einzelnen sind dabei die bislang lediglich für Zeolith-Katalysatoren  
20 beschriebenen Verfahren zu nennen:

1. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erhitzen des verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von weniger als 400 °C, aber höher als 150 °C in Gegenwart  
25 von molekularem Sauerstoff für einen Zeitraum, der ausreichend zur Erhöhung der Aktivität des verbrauchten Katalysators ist, umfaßt, wie es in der EP-A 0 743 094 beschrieben ist;

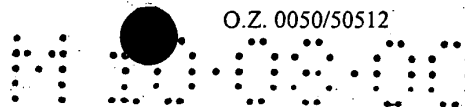
---

2. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators, das das Erwärmen des verbrauchten Katalysators bei einer  
30 Temperatur von 150 °C bis 700 °C in Gegenwart eines Gasstroms, der höchstens 5 Vol.-% molekularen Sauerstoffs enthält, über einen Zeitraum,

der ausreicht, um die Aktivität des verbrauchten Katalysators zu verbessern, umfaßt, wie es in der EP-A 0 790 075 beschrieben ist;

- 
3. ~~ein Verfahren zur Regenerierung von (Zeolith)-Katalysatoren, wobei der~~  
5 verbrauchte Katalysator durch Erhitzen bei 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur, die 5 bis 150 °C höher ist, als die während der Umsetzung verwendete Temperatur, wie es in der JP 3 11 45 36 beschrieben wird;
- 10
4. ein Verfahren zur Regenerierung eines verbrauchten (Zeolith)-Katalysators durch Calcinieren desselben bei 550 °C an Luft oder durch Waschen mit Lösungsmitteln, wobei die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt wird, wie in „Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conf. 1986 (Tokio)“ beschrieben wird;
- 15
5. ein Verfahren zur Regenerierung eines (Zeolith)-Katalysators, das die folgenden Stufen (I) und (II) umfaßt:
- 20
- (I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und
- (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von  
25 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist,
- 

30 wobei das Verfahren auch die weiteren Stufen (III) und (IV),



(III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist,

(IV) Abkühlen des in Stufe (III) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

umfassen kann. Details bezüglich dieses Verfahrens sind der DE-A 197 23 949.8 zu entnehmen.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt es keine besonderen Beschränkungen. Die Umsetzung kann bei subatmosphärischem, atmosphärischem oder superatmosphärischem Drücken durchgeführt werden, je nach der verwendeten Umsetzungstemperatur. Diese liegt im allgemeinen bei ungefähr 25 bis ungefähr 150 °C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120 °C und insbesondere ungefähr 70 bis ungefähr 100 °C.

Als Lösungsmittel können sowohl organische Lösungsmittel als auch Wasser oder auch Gemische davon eingesetzt werden. Vorzugsweise wird in wäßriger Lösung oder Suspension gearbeitet.

Die Reaktionsdauer beträgt von einer Minute bis zu mehreren Stunden. Bezüglich des molaren Verhältnisses von Oxidationsmittel zu PMIDE existieren keinerlei Beschränkungen, wobei vorzugsweise mindestens 0,5 mol, weiter bevorzugt mindestens 1 mol Oxidationsmittel pro Mol PMIDE eingesetzt wird.

Wie bereits kurz erwähnt, kann das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator sowohl in Suspensions- als auch in Festbettfahrweise in Kontakt gebracht werden.

Die Umsetzung kann in Form Batch-Betriebes diskontinuierlich oder  
5 kontinuierlich erfolgen.

Insbesondere zur Vermeidung von Sicherheitsrisiken wird der Sauerstoff-Gehalt während der Umsetzung so eingestellt, daß man sicher außerhalb der Explosionsgrenzen arbeitet. Dies geschieht beispielsweise durch Zumischen von  
10 geeigneten Inertgasen, wie z.B. Stickstoff.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden:

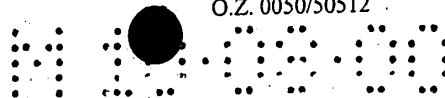
15

#### Beispiele:

##### Beispiel 1

20 In einen 250 ml fassenden Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 20 g Katalysator (Cr/Zeolith mit BEA-Struktur und einem Chromgehalt von 2,8 Gew.-%) in 100 ml deionisiertem Wasser mit 34 g PMDIE zusammengegeben und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 70 ml einer 30 Gew.-%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugesetzt und ließ  
25 sie für die Dauer von 1 Stunde reagieren. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abgetrennt und die klare Reaktionslösung analysiert. Der Gehalt an Glyphosate wurde mittels HPLC unter UV-Detektion zu 3,2 Gew.-% bestimmt, entsprechend einer Ausbeute von 18 Mol-% auf eingesetztes PMIDE.





### Beispiel 2

- 
- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei als Katalysator 20 g Montmorillonit
- 5 (Schüttgewicht 670 g/l; spezifische Oberfläche 230 m<sup>2</sup>/g) zum Einsatz kamen.  
Der Gehalt an Glyphosate im Reaktionsaustrag betrug 6,6 Gew.-% entsprechend  
einer Ausbeute von 44 % auf eingesetztes PMIDE.
-

BASF Aktiengesellschaft

23. Juli 1999  
NAE19990514 IB/Ri/mh

5

**Patentansprüche**

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch Inkontaktbringen von Phosphonomethylimino-diessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat
- 15 enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine sauerstoffhaltige Oxidationsmittel ausgewählt wird unter einem Hydroperoxid, einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, einer Sauerstoff liefernden
- 20 Verbindung, einem Stickoxid und Gemischen aus zwei oder mehr davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Silicat ein Zeolith, ein Schichtsilicat, ein natürlich vorkommendes oder synthetisch hergestelltes Tonmineral, ein Clathrasil oder ein Gemisch aus zwei oder
- 25 mehr davon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine kristalline Silicat ein Zeolith des Strukturtyps MWW, MTN, RTH, FAU, LTA, BEA, MOR, TON, MTW, FER, MFI, MEL, CHA, ERI, RHO, GIS, BOG, NON, EMT, HEU, KFI, TAU, DDR, MTT, RUT, LTL, MAZ, GME, NES, OFF, SGT, EUO, MFS, MCM-22, MFI/MEL-Mischstruktur sowie ITQ-4 oder ein
- 30 Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mindestens eine Heterogenkatalysator zusätzlich mindestens ein Element der Gruppen Ia, ~~Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb~~ umfaßt.
- 

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Heterogenkatalysator nach vollständigem oder teilweisem Aktivitätsverlust regeneriert wird und der regenerierte Heterogenkatalysator wieder zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon ausgehend von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon eingesetzt wird.

10

BASF Aktiengesellschaft

23. Juli 1999  
NAE19990514 IB/Ri/mh

5

**Zusammenfassung**

- 10 Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin oder eines Salzes davon durch Inkontaktbringen von Phosphonomethyliminodiessigsäure oder eines Salzes davon mit mindestens einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei der Heterogenkatalysator mindestens ein Silicat enthält.

15